



TITLE:

Studies on Polynuclear Metal Complexes  
and Low-Dimensional Mixed-Valence  
Halogen-Bridged Transition Metal  
Complexes Based on them( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Hashiguchi, Ryota

---

CITATION:

Hashiguchi, Ryota. Studies on Polynuclear Metal Complexes and Low-Dimensional Mixed-Valence Halogen-Bridged Transition Metal Complexes Based on them. 京都大学, 2017, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20201>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

( 続紙 1 )

京都大学	博 士 ( 理 学 )	氏名	橋 口 良 太
論文題目	Studies on Polynuclear Metal Complexes and Low-Dimensional Mixed-Valence Halogen-Bridged Transition Metal Complexes Based on them (多核金属錯体とこれをテンプレートとした低次元混合原子価ハロゲン架橋遷移金属錯体の研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>低次元電子系は大きな電荷、スピン、格子のゆらぎのために特異な物性、電子状態を発現することが知られている。中でも一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体(MX-chain)は、金属とハロゲンからなる一次元構造を有しており、特にニッケルが金属種の場合にはその強い電子相関のため一次元反強磁性鎖となる。近年、次元クロスオーバー領域における物質開拓の観点から、複数のMX-chainを有機分子で結合した二本鎖ladder型や四本鎖tube型の次元拡張型MX錯体が合成され、鎖の本数に依存した新しい電子状態が明らかとなり関心が集まっている。しかしながら、これまでに報告された次元拡張型のMX錯体は白金錯体に限られ、ニッケルを用いたものは存在しない。本研究では、低次元電子系における新奇物性探索の観点から、白金及びニッケルを用いた多核錯体を基にした新規低次元MX錯体の合成と電子状態・物性評価を行った。</p> <p>まず、架橋部位にベンゼン環を含むニッケルアザマクロサイクル二核錯体を用いた低次元MX錯体の合成に取り組んだ。その結果、架橋配位子がU字型に折れ曲がった、特異な構造の一次元MX-chainが得られることを結晶構造解析から明らかにした。蛍光X線分析の結果、ハロゲン種として酸化剤として用いた臭素のほか、原料錯体由来の塩素もわずかながら検出され、またニッケルとハロゲンの比は1：0.77であると見積もられた。詳細な単結晶X線構造解析、Ramanおよび拡散反射スペクトル測定、磁化率の温度依存性からこの一次元鎖が、四つのニッケル-臭素ペアのうち一つの架橋臭化物イオンが欠損した、Ni<sup>II</sup>/Ni<sup>III</sup>/Ni<sup>IV</sup>の特殊な混合原子価錯体であることが示唆された。混合原子価状態にあるニッケルを用いたMX-chainは報告例がわずかであり、さらに結晶構造解析に成功した例はこの一次元鎖が初めてである。</p> <p>次に、架橋部位により短いメチレン鎖を有するビスアザマクロサイクル配位子を用いた低次元ニッケルMX錯体の合成を行った。その結果、架橋ハロゲン種として臭素及び塩素を用いた二種類の新規二次元ニッケルMX錯体の合成に成功した。単結晶X線結晶構造解析の結果、この錯体が特異なあみだくじ状シート構造を有しており、ニッケルを用いた初めての次元拡張型MX錯体であるだけでなく、次元拡張型MX錯体としても初の幾何学的構造を有する化合物であることが明らかとなった。詳細な単結晶X線結晶構造解析、光学スペクトル測定、元素分析の結果、この二次元MX錯体が特殊なNi<sup>II</sup>/Ni<sup>III</sup>の混合原子価状態にあることが示唆された。さらに磁化率の温度依存性はあみだくじ状シート構造を形成する一次元鎖内の相関に加え、鎖間の相関を考慮したFisher一次元鎖モデルでよくフィッティングでき、一次元鎖内および鎖間において三価ニッケルイオン上のスピンの反強磁性的に相互作用していることを確認した。</p> <p>最後に、キャッピング配位子として嵩高い配位子であるテトラメチルエチレンジアミン、架橋配位子として柔軟な配位子である4,4'-アゾピリジンを用いて新規白金三角形錯体の合成とX線結晶構造解析に成功した。これは、嵩高い配位子と柔軟な架橋配位子を用いることにより、複数の幾何学的構造の混合物になり易い反応溶液中においても三角形錯体が優先的に生成したためである。さらにカウンターアニオンを置換することで三角形、四角形錯体の混合物から三角形錯体のみを単結晶として得ることに成功した。サイクリックボルタンメトリーにより、三つの架橋配位子、4,4'-アゾピリジンのアゾ基がそれぞれ独立に酸化還元されることを明らかとした。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本研究において、申請者は低次元電子系における新規物性探索の観点から、ニッケル及び白金の多核金属錯体の合成と、これらをテンプレートとした新規の一次元、二次元MX錯体を合成し、その結晶構造、電子状態、並びに物性について検討を行っている。

まず申請者は、架橋部位にベンゼン環を含むニッケルニッケルアザマクロサイクル二核錯体を用いて新規の一次元MX-chain、 $[\text{Ni}_2\text{Br}_{1.50}\text{Cl}_{0.08}(\text{BPCB})](\text{BF}_4)_4$  (BPCB = 1,4-bis((1,4,6,8,11-pentaazacyclotetradecane-6-yl)-methyl)benzene)を合成し、その構造、電子状態及び物性について検討を行っている。その結果、この一次元鎖錯体が架橋臭化物イオンの欠損により生じた、非常に特異な $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$ 混合原子価状態にあり、その結晶構造を単結晶X線結晶構造解析により明らかとした。また、ESRスペクトルの角度依存性を詳細に検討した結果、架橋臭化物イオンに依存した二種類のスピンが存在することを確認している。ニッケルを用いた混合原子価MX-chainはその報告が非常にまれであり、これは混合原子価ニッケルMX-chain錯体において初めて構造解析に成功した例である。以上の結果は実験、理論の両面において大きな成果であるといえる。

続いて、申請者は架橋部位に短いメチレン鎖を有するニッケルアザマクロサイクル二核錯体を原料錯体とすることで、非常に特異なあみだくじ状シート構造を有する新規二次元MX錯体、 $[\text{Ni}_2\text{X}_2(\text{BPCE})]\text{X}_3$  (BPCE = 1,2-bis(1,4,6,8,11-pentaazacyclotetradecane-6-yl)ethane, X = Br, Cl)を合成し、結晶構造、電子状態並びに物性について検討している。この錯体はニッケルを用いた次元拡張型MX錯体として初めての例であるだけでなく、このようなシート構造は次元拡張型MX錯体として初めての幾何学的構造を有する例である。さらに詳細な結晶構造解析、光学スペクトル測定の結果、ニッケルを用いたMX錯体として非常に珍しい $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ 混合原子価状態にあることを明らかとしている。また磁化率の温度依存性は一次元鎖内の相関に加え、鎖間の相関も考慮したFisher一次元鎖モデルでよくフィッティングされることを確認し、一次元鎖を有機配位子により連結することによる二次元的な磁気相関の導入に成功している。本研究は金属錯体を基盤とした次元交差領域において、新規の幾何学的構造を有する化合物の新たな合成ルートを開拓したという点で非常にインパクトの大きな成果であるといえる。

最後にかさ高いキャッピング配位子であるテトラメチルエチレンジアミン(tmeda)、柔軟な架橋配位子である4,4'-アゾピリジン(azpy)を用いることで新規白金三角形錯体、 $[(\text{tmeda})\text{Pt}(\text{azpy})]_3(\text{PF}_6)_6$ を合成し、その結晶構造を明らかとしている。カウンターアニオンを置換することにより三角形、四角形錯体の混合物から三角形錯体のみを単離し、X線による単結晶構造解析に成功した。

以上のことから、本研究では種々の金属多核錯体を基とした特異な電子状態にある一次元錯体の構造及び物性の解明、二次元シート構造を有する新規化合物の新たな合成ルートの開拓により、低次元電子系において新たな研究分野を切り拓くことに成功している。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降